

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-239239

(43)Date of publication of application : 17.09.1996

(51)Int.Cl.

C03C 8/24

C03C 8/16

(21)Application number : 07-275530

(71)Applicant : CORNING INC

(22)Date of filing : 24.10.1995

(72)Inventor : FINK KIMBERLY S
OTAIGBE JOSHUA U

(30)Priority

Priority number : 94 328167 Priority date : 24.10.1994 Priority country : US

(54) FRIT PASTE COMPOUND**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To substantially prevent the settlement of a frit paste compd. for sealing preformed glass articles to each other and to stabilize the viscosity and yield value thereof.

SOLUTION: This frit paste compd. consists of a mixture composed of lacquer mixed with additives, such as dispersant and/or thickener, and frit particles. The compsn. contains at least one additive selected from the group consisting of an alkyl org. phosphate ester, mixed titanium ortho ester complex, substd. sorbitol in the polyol acetal family, fumed silica treated by dimethyl dichlorosilane, hectorite clay, polyacrylic acid, high molecular weight fatty acid ester and castor oil derivative in an amt. of 0.0005 to 2 wt.% by weight total of the lacquer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-239239

(43) 公開日 平成8年(1996)9月17日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C	8/24		C 0 3 C	8/24
	8/16			8/16

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-275530	(71) 出願人	390037903 コーニング インコーポレイテッド CORNING INCORPORATE D アメリカ合衆国 ニューヨーク州 コーニ ング (番地なし)
(22) 出願日	平成7年(1995)10月24日	(72) 発明者	キンバリー エス フィンク アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14807 アークポート ボックス 27シー アー ルデー ナンバー2
(31) 優先権主張番号	3 2 8 1 6 7	(72) 発明者	ジョシュア ユジーフォ オタインベ アメリカ合衆国 アイオワ州 50010 ア ムズ スコット アヴェニュー 1222
(32) 優先日	1994年10月24日	(74) 代理人	弁理士 柳田 征史 (外1名)
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 フリットペースト配合物

(57) 【要約】

【課題】 予備成形されたガラス物品を互いにシールするためのフリットペースト配合物において、ほとんど沈降せず、粘度および降伏値が安定するようにする。

【解決手段】 分散剤および／または増粘剤等の添加剤が加えられたラッカーとフリット粒子との混合物からなる。アルキル有機リン酸エステル、混合チタンオルトエステル複合体、ポリアセタール系中の置換ソルビトール、ジメチルジクロロシランにより処理したヒュームドシリカ、ヘクトライト粘土、ポリアクリル酸、高分子量脂肪酸エステル、およびカストール油誘導体からなる群より選択される少なくとも1種類の添加剤を、ラッカーの合計量の0.0005-2重量%の量で含む。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散剤および／または増粘剤等の添加剤が加えられたラッカーとフリット粒子との混合物からなる、予備成形されたガラス物品を互いにシールするためのフリットペースト配合物であって、

アルキル有機リン酸エステル、混合チタンオルトエステル複合体、ポリアセタール系中の置換ソルビトール、ジメチルジクロロシランにより処理したヒュームドシリカ、ヘクトライト粘土、ポリアクリル酸、高分子量脂肪酸エステル、およびカストール油誘導体からなる群より選択される少なくとも1種類の添加剤を、前記ラッカーの合計量の0.0005-2重量%の量で含むことを特徴とするフリットペースト配合物。

【請求項2】 前記添加剤が前記ラッカーの合計量の0.001-1.5重量%の量で含まれることを特徴とする請求項1記載のフリットペースト配合物。

【請求項3】 前記ラッカーと前記添加剤との合計量が前記フリットペースト配合物の約6-16重量%であることを特徴とする請求項1記載のフリットペースト配合物。

【請求項4】 前記ラッカーの組成が、ビヒクルとしての酢酸アミルと、結合剤としてのニトロセルロースとの混合物；ビヒクルとしての酢酸エチルと、結合剤としてのポリ（プロピレンカルボネート）との混合物；ビヒクルとしての、1：1の容積比のエチルアルコールおよび酢酸エチルの溶液または水と、結合剤としてのポリ（酸化エチレン）との混合物；ビヒクルとしての、1：1の容積比のエチルアルコールおよび酢酸エチルの溶液または水と、結合剤としてのポリエチレングリコールとの混合物；およびビヒクルとしての、1：1の容積比のエチルアルコールおよび酢酸エチルの溶液または水と、結合剤としてのセルロースエーテルとの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項1記載のフリットペースト配合物。

【請求項5】 各々のラッカー中の前記結合剤の量が、前記ビヒクルの約0.05-2重量%の範囲にあることを特徴とする請求項4記載のフリットペースト配合物。

【請求項6】 前記フリット粒子が、鉛不含有ガラスおよび鉛含有ガラスからなる群より選択されることを特徴とする請求項1から5いずれか1項記載のフリットペースト配合物。

【請求項7】 前記フリット粒子が、(a) $\text{SnO}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系、または(b) $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系に包含される組成を有することを特徴とする請求項6記載のフリットペースト配合物。

【請求項8】 前記フリット粒子が、酸化物基準のモルパーセントで表して、

(a) 25-50%の P_2O_5 、と； $\text{SnO}:\text{ZnO}$ のモル比が1：1から5：1までの範囲に入るような量の SnO および ZnO と；必要に応じて、0-5%の SiO_2 、

2

0-20%の B_2O_3 、および0-5%の Al_2O_3 、からなる群より選択される、合計で20%までの改質酸化物と；1-5%のジルコンおよび／または ZrO_2 、および1-15%のアルカリ金属酸化物からなる群より選択される少なくとも1種類の結晶化促進剤とから実質的になるか、または(b) 25-50%の P_2O_5 、と；30-70%の SnO と；0-15%の ZnO と；シーリング中の滲出および／または失透に対して前記ガラスを安定化させる量で存在する少なくとも1種類の酸化物であって、0-25%の R_2O 、0-20%の B_2O_3 、0-5%の Al_2O_3 、0-5%の SiO_2 、および0-5%の WO_3 、からなる群より選択される、合計で25%までの酸化物から実質的になり、ここで、 $\text{SnO}:\text{ZnO}$ のモル比が5：1より大きく、 R_2O が、0-25%の Li_2O 、0-25%の Na_2O 、および0-25%の K_2O からなりものであり、または(c) 60-90重量%の $\text{SnO}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、ガラスフリットと；10-30%の Al_2O_3 、0-30%のジルコン、および前記シールの線熱膨張係数を減少する、0-15%のさらなる添加剤を含む、10-40重量%のミル添加物とから実質的になり、ここで、前記フリット粒子が、酸化物基準のモルパーセントで表して、25-50%の P_2O_5 、と、 $\text{SnO}:\text{ZnO}$ のモル比が5：1から2：1の範囲にあるような量で存在する SnO および ZnO と、必要に応じて、0-5%の SiO_2 、0-20%の B_2O_3 、0-5%の Al_2O_3 、および0-5%の WO_3 、からなる群より選択される少なくとも1種類の、合計が20モルパーセントまでの改質酸化物とからなる、ことを特徴とする請求項7記載のフリットペースト配合物。

【請求項9】 前記フリット粒子が、酸化物基準の重量パーセントで表して、75-82%の PbO と、6.5-12%の B_2O_3 、と、7-14%の ZnO と、0.5-3%の SiO_2 と、0-3%の Al_2O_3 、と、必要に応じて、0-5%の CdO および／または Fe_2O_3 、0-4%の BaO 、0-1%の Li_2O および／または Na_2O 、0-1%の As_2O_3 、0-1%の Sb_2O_3 、および0-1%の着色剤から選択される、合計で5%までの、表示した比率での酸化物とから実質的になることを特徴とする請求項7記載のフリットペースト配合物。

【請求項10】 前記フリット粒子が、熱的に結晶化可能な $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ガラスと、 Al_2O_3 、ジルコン、および MnO_2 、からなる群より選択されるミル添加物とからなり、該ミル添加物が、溶融シールにおける機械強度を少なくとも55.2MPa (8000 psi) まで増加させるのに十分な量であるが、前記フリットペースト配合物の約5重量%を越えない量で含まれることを特徴とする請求項9記載のフリットペースト配合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラス、金属、またはセラミックから予備成形された物品をシールするのに適切な粉末ガラス（フリット）のペースト配合物に関するものである。ペースト配合物はガラスパネルを受像管内のファンネル（または管）にシールするのに特に適している。

【0002】

【従来の技術】ガラス業界において、予備成形したガラス部品を接合するのに中程度に軟らかいシール用ガラスが40年以上に亘り使用されている。このシール用ガラスの軟化点は、シールされるガラスの軟化点よりも十分に低いので、予備成形した部品を歪めることなくシールを形成することができる。米国特許第2,642,633号（ダルトン）はそのようなプラクティスを例示している。この米国特許に記載されている方法の1つは、ガラスを粉末にし（フリットにし）、ビヒクル中でこの粉末のスラリーを形成し、互いに接合すべき表面にこのスラリーを流展させるか、はけ塗りするか、または吹き付ける各工程からなるものである。その後、ガラス部品を互いに組み合わせ、フリットの層を流展させるのには十分であるが、ガラス部品自体を軟化させるほどは高温ではないほどに加熱する。このフリットは、 PbO 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、および10%までの SiO_2 から実質的なものである。ダルトンは、フェースプレートに陰極線管のファンネルに接着するのにそのようなシール用ガラスを使用することについて記載している。

【0003】陰極線管および他の電子管部品をシールするのにダルトンにより開示された種類の軟らかいガラスを用いた場合、しばしば問題が生じた。したがって、通常は、上述した管をベークアウト（bake out）して、すなわち、この管を高温（例えば、約500℃までの温度）にさらしながら管を真空にして、吸収した気体を除去する。ベークアウト操作がシール操作と同時に行なわれるか、またはそれとは別の次の工程であるかにかかわらず、軟らかいガラスは、その工程に伴う温度で軟化して流動するようになる傾向にあり、圧力差の影響を受けてシールした構成部品間で滑りが生じる傾向にあった。この軟らかいガラスはまた、真空下で泡立つかまたは発泡する傾向にあり、しばしば熱衝撃に極めて敏感であった。

【0004】このような問題は、熱的に失透可能なシール用ガラスを開発することにより解決された。このことは、米国特許第2,889,952号（クレイブル）に開示されている。この特許で説明されているように、シール用ガラスをフリットにし、従来の有機結合剤およびビヒクルと混合することによりスラリー、サスペンション、またはペーストを調製している。次いで、これらの調製物を互いに接合すべき部品の表面に施す。被覆した部品を集成してアセンブリを形成し、このアセンブリを、ガラスの軟化点よりも高い所定の温度まで加熱して（加熱サ

イクルにおいて適切な小休止をとりながら、または有機材料を確実に焼ききるほど十分に遅い速度のいずれかで）、ガラス粉末を熔融し、シールする表面を濡らして所望のシール形態に流展させる。その後、熔融したシール用ガラスを、このガラスが失透するのに十分な時間に亘り失透温度で加熱する。通常、少なくとも、熔融したシール用ガラスからガラスシールが形成される温度でこのガラスは失透する。

【0005】この特許は、ガラスパネルを陰極線管のファンネルにシールする際に失透可能なシール用ガラスとして使用するのに特に適した $PbO-ZnO-B_2O_3$ 、基本系内のガラス組成、並びにそれぞれビヒクルおよび結合剤としてニトロセルロースおよび酢酸アミルの組合せを使用することを記載している。英国特許第863,500号は、 $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 基本系内に包含される失透可能なシール用ガラスの特定の組成範囲を開示している。この組成範囲は、酸化物基準の重量パーセントで表して、75-82%の PbO 、6.5-12%の B_2O_3 、7-14%の ZnO 、および1.5-3%の SiO_2 である。好ましくは、3%までの Al_2O_3 を含んでもよい。合計で5%以下の量で含んでもよい他の任意の成分の例としては、0-5%の CaO および/または Fe_2O_3 、0-4%までの BaO 、0-1%の Li_2O および/または Na_2O 、0-1%の As_2O_3 、0-1%の Sb_2O_3 、および0-1%の着色剤が挙げられる。

【0006】現在、2種類の $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 基本ガラスフリットがコード番号7580および7590の名称でコーニング社（ニューヨーク州、コーニング）から市販されている。コード番号7580のガラスは、酸化物基準の重量部で表して、74.4部の PbO 、12.9部の ZnO 、8.4部の B_2O_3 、2.2部の SiO_2 、1.9部の BaO 、および0.03部の Al_2O_3 からなる近似組成を有するガラス質シール用ガラスフリットである。コード番号7590のガラスは、コード番号7580のフリットの基本ガラスにフリットへのミル添加物として約1重量%のジルコンを加えたものである。ジルコンのミル添加物は、コード番号7580フリットにおける結晶化触媒として機能する。このミル添加物は、シール工程において後半の結晶化を開始させるように機能する。

【0007】近年、ガラス組成物から鉛を除去する動きが続けられている。この動きのために、シール用ガラスとして使用するのに適した、鉛を含まないフリット組成物を開発する研究が行なわれてきた。電気装置および電子装置における構成部品を接合するのに適し、陰極線管のファンネルにパネルをシールするのに適した、鉛を含まない失透可能なフリットを提供する組成範囲の1つには、リン酸スズを基本とするガラスからなるものがある。以下はそのようなガラスを説明するものである。

【0008】米国特許第5,246,890号（エイトケン等）

は、陰極線管のような製品における構成部品を高温下で接合する $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ ガラスを開示しており、米国特許第 5,281,560 号（フランシス等）は、低温でシールを形成できるリン酸スズを基本とするガラスを報告している。

【0009】従来技術においては、結合剤およびビヒクルにより調製した（これら二成分の組合せを通常ラッカーと称する）、鉛を含有するシール用ガラスフリットが知られている。このガラスフリットは、相溶性界面活性剤を添加すると許容できるペーストを形成する。例えば、鉛を含有するシール用フリットペーストはしばしば、ニトロセルロースと酢酸アミルとの混合物からなるラッカーを用いて形成される。この混合物は、相溶性界面活性剤を含有させることにより、許容できるペーストが形成される。しかしながら、それらのペーストは沈降し、粘度（変形率の関数としての、流動に対する抵抗）および降伏値（変形率がゼロのときの流動に対する抵抗）が経時的に安定なものとなる。したがって、鉛含有フリットペーストを使用前に再度混合し、不安定なペーストの粘度を、ビヒクルに対するフリットの比率および／または使用する界面活性剤の量を変えることにより調節している。主に、鉛を含有するフリットと鉛を含有しないフリットの組成および密度に差があるために、上述のように新しく開発した鉛含有フリットにおいては、それらの製造および適用がより困難になっている。鉛含有フリットに対する鉛不含有フリットの密度の比率は約 0.6 である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の主な目的は、ほとんど沈降せず、粘度および降伏値が安定したシール用ペースト配合物を開発し、それによって、製品の性能および再生産性を改良することにある。

【0011】本発明の特別な目的は、鉛含有フリットおよび鉛不含有フリットの両方にとって有用なシール用ペースト配合物を開発することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】シール用フリットペースト配合物において、ガラスフリットをラッカーとブレンドし、特定の分散剤および／または増粘剤（以後、集合的にそして個別に添加剤と称する）をラッカー中に含ませることにより、これらの目的を達成することができ、添加剤は、ラッカーの約 0.0005-2 重量%、好ましくは、ラッカーの約 0.001-1.5 重量%の範囲で含まれる。

【0013】ニトロセルロースと酢酸アミルとの混合物が好ましいラッカーであることが分かったが、本発明のシール用ペーストには、この業界に知られた他のラッカーを使用することもできる。このようなラッカーの例としては、ビヒクルとしての酢酸エチルと、結合剤としてのポリ（プロピレンカルボネート）との混合物；ビヒク

ルとしての 1:1 の容積比のエチルアルコールおよび酢酸エチルの溶液、または水と、結合剤としてのポリ（酸化エチレン）との混合物；ビヒクルとしての 1:1 の容積比のエチルアルコールおよび酢酸エチルの溶液、または水と、結合剤としてのポリエチレングリコールとの混合物；並びに、ビヒクルとしての 1:1 の容積比のエチルアルコールおよび酢酸エチルの溶液、または水と、結合剤としてのセルロースエーテルとの混合物が挙げられる。各々のラッカーにおいて、結合剤成分の量は、それぞれのビヒクルの、約 0.0005-2 重量%、一般的には、約 0.1-1.5 重量%の範囲に亘る。

【0014】好ましい添加剤は、アルキル有機リン酸エステル、混合チタンオルトエステル複合体、およびポリオールアセタール系中の置換ソルビトールからなる群より選択される。それほど効果的ではないが、単体で用いることのできる、この業界で知られた別の添加剤の例としては、ジメチルジクロロシランで処理したヒュームドシリカが挙げられる。単体で使用すると効果的ではないが、別の添加剤と組み合わせて使用すると補助添加剤として有用となる、この業界で知られた他の添加剤の例としては、ヘクトライト粘土、ポリアクリル酸、高分子量脂肪酸エステル、およびヒマシ油誘導体が挙げられる。

【0015】フリットの粒径およびペースト中のフリットの量を制御することは、所望の降伏疑似塑性レオロジー（歯磨ペーストのコンシステンシーと類似）を確保するのに極めて重要である。以下、これについて説明する。

【0016】第 1 に、粒径に関して、フリットの平均粒径は、35 マイクロメータ未満でなければならず、さもなければ、ペーストは互いにシールすべき構成部品に適用するには流動性が大きくなりすぎてしまい、その上、流体ペーストが急速に沈降してしまうことが分かった。最適な分散性、適用のし易さ、および長い保存寿命を得るために、フリットの粒径は、25 マイクロメータを越えず、好ましくは 20 マイクロメータ未満とする。しかしながら、ガラス粒子を非常に微細な粒度に微粉碎するのにかかる費用を考えると、粒径の実際的な好ましい範囲を約 5-20 マイクロメータとした。

【0017】第 2 に、ペースト中のフリットの量については、所望の降伏疑似塑性レオロジーを有するペーストを確実に製造するために、ラッカーと添加剤とを加えた合計量をペーストの約 6-16 重量%となるようにすると良いことが分かった。好ましいペーストは、ラッカー並びに添加剤を合計で約 10-15 重量%含有している。

【0018】

【実施例】以下、実施例を参照して本発明を詳細に説明する。

【0019】以下の実施例において、ニトロセルロースが混合物の約 1.2 重量%の量で含まれた、ニトロセルロースと酢酸アミルとの混合物からなる好ましいラッカー

を用いた。表 I は、本発明を説明する、実施可能なことが分かった特定の配合物を列記している。各々の実施例において、フリットは、酸化物基準の重量パーセントで表して、55.5%の SnO、8.6%の ZnO および 35.9%の P₂O₅ からなる基本組成を有する SnO-ZnO-P₂O₅、基本組成範囲内に入る鉛不含有ガラスであり、20マイクロメートル以下の平均粒径を有する粒子の形状で存在していた。

【0020】米国特許出願第08/221,400号に記載されているように、ミル添加物（充填剤とも称する）が通常シール用フリットに加えられる。これらのミル添加物は、シールの強度を改良したり、シールの熱膨張係数を変更したり、シールの他の特徴に影響を与えたりできる。上記米国特許出願第08/221,400号は、10-30重量%の Al₂O₃、0-30重量%のジルコン、およびシールの線熱膨張係数を減少させる 0-15重量%のさらなる成分からなる群より選択されるミル添加物を合計で 10-40重量% 添加することを開示している。これらのミル添加物は、*

表 I

	1	2	3	4	5	6
酢酸アミル	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	49.4
ニトロセルローズ	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.6
エムフォス PS21A	--	--	0.5	0.5	--	--
ミリシクス 925	--	1.5	--	--	--	--
カボシル TS610	--	--	--	--	1.0	--
K-スパーズ 152	--	--	--	--	--	1.0
ジスロン ns 30	--	--	--	--	--	1.0
フリット	600	600	600	600	300	300
タイザー GBA	0.5	--	0.5	--	--	--
ミリシクス 925	--	--	--	1.5	--	--

【0024】エムフォス PS21A はウィットコケミカル社（ニューヨーク州、ニューヨーク）により市販されているアルキル有機リン酸エステルである。ミリケンケミカル社（サウスカロライナ州、インマン）により市販されているミリシクス 925 は、ポリオールアセタール系中における置換ソルビトールの混合物である。カボット社（イリノイ州、タスコラ）により市販されているカボシル TS610 は、ジメチルジクロロシランにより処理したヒュームドシリカである。キングインダストリーズ社（コネチカット州、ノルウォーク）から市販されている K-スパーズは、エチレングリコールブチルエーテル中に溶解したアルキルナフタレンスルホン酸の亜鉛塩であり、この塩の濃度は約 50-55 重量% の範囲である。キングインダストリーズ社により市販されているジスロン ns 30 は、キシレンとエチルベンゼンとの 1:1 の混合物中に分散したポリアミドおよびポリオレフィンのワックスのブレンドであり、キシレンの濃度は約 40-44 重量%

* ガラス中には溶解しないかまたはガラスとは化学的に反応しない。

【0021】商業的に用いられているシーリングのブラクティスをより正確に模倣するために、表 I-III に記載した実施例の全てにおいて、10 重量%の Al₂O₃ および 20 重量%のジルコンからなる 30 重量%のミル添加物と 70 重量%のガラスフリットとの組合せを用いた。ミル添加物の平均粒径は約 5-10 マイクロメートルであった。

【0022】添加剤のラッカーへ中へのブレンドは、フリットをラッカー中に分散させる前に行なってもよいし、適切なミキサーおよび/または分散機を用いてフリットとラッカーとの分散体をまず作り、これに混合するようにして行なってもよい。実際の成分添加の順序は、表 I の上から下の順番であった。成分は重量部で示してある。

【0023】

【表 I】

である。タイザー GBA は、E. I. デュボンデネモアス社（デラウェア州、ウィルミントン）から市販されている、化学式 (RO)_nTi を有する混合チタンオルトエステル複合体である。上記化学式において、n は一般的に約 4 であり、R はラッカーとフリットの系に対して相容性を有するように選択される有機基を示している。さらに、4 価のチタン原子に結合する官能基および R の構造は、添加剤および分散剤および/または沈殿防止剤の有効性並びに安定性を決定する。ケンリッチベトロケミカルズ社（ニュージャージー州、ベイヨン）から市販されている KR-138 S はチタンジ（ジオクチルピロホスフェート）オキシアセテートであり、本発明のシール用ペースト中の添加剤として機能し得る別の混合チタンオルトエステル複合体である。

【0025】表 I から分かるように、エムフォス PS21A、K-スパーズ 152、およびジスロン ns 30 は補助添加剤であり、単体で用いる場合には有効に機能しない。

【0026】好ましい基本ガラスフリットは鉛を含まないが、本発明により、ほとんど沈殿せず、安定した粘度および降伏値を有する鉛含有フリットを用いてもシール用ペースト配合物を調製できることを説明するために、*

*以下の実験を行なった。

【0027】

【表2】

表 II

	7	8	9	10	11	12
酢酸アミル	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8
ニトロセルロース	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
エムフォス PS-21A	--	--	0.5	0.5	--	--
ミリシクス 925	--	1.5	--	--	--	--
カボシル TS-610	--	--	--	--	1.0	--
K-スパス 152	--	--	--	--	--	2.0
ジスロン ns-30	--	--	--	--	--	2.0
7590 フリット	900	900	900	900	900	900
タイザー GBA	0.5	--	--	--	--	--
ミリシクス 925	--	--	--	1.5	--	--

【0028】上述した鉛不含有フリットと同様な方法で、添加剤を、ラッカー中にフリットを分散させる前にラッカー中にブレンドするか、または適切なミキサーおよび/または分散剤を用いてフリットとラッカーとの分散体中に混合することができる。成分添加の実際の順序は、表IIの上から下であった。記載した成分は、重量部で示してある。

【0029】鉛不含有フリット中に用いたのと同様に、K-スパス152 およびジスロン ns 30は補助添加剤である。これとは対照的に、エムフォス PS 21Aは、鉛含有フリットと共に用いられる場合には単体でも有効に機能する。鉛不含有フリットにエムファウ PS 21Aを用いた場合のエムフォス PS 21Aとの挙動に対比して、エムフォス PS 21Aを鉛含有フリットに用いた場合のその挙動を説明する正確な答えは得られていない。

【0030】本発明の添加剤は、その本来有している性質により、粒子の周りに構造体を形成することによって、所望のレオロジーおよび/または粒子懸濁性が現れるようにするものと考えられている。これらの構造体は、粒子間に疑似架橋を与え、低剪断速度では安定であり、高剪断速度では可逆的に分解する。ペーストを最終的に使用する間は、低剪断速度でペーストが安定しており、可逆的に構造が分解することが必要とされるので、この用途においてこれらの添加剤を有益たらしめているものはフリットペースト系における添加剤の挙動である。

【0031】表IおよびIIから分かるように、エムフォス PS 21A、K-スパス152、およびジスロン ns 30は補助添加剤であり、単体で使用する際には有効に機能しない。

【0032】表IIIは、所望の粒子懸濁性および/また

20 はレオロジーをもたらさない市販の添加剤の実例を示している。重量部で示した成分の添加順序は表IIIの上から下の順番である。フリットは、表Iに示した実施例に用いたものと同一のガラス組成物であった。

【0033】

【表3】

表 III

	13	14	15
酢酸アミル	98.8	49.4	49.4
ニトロセルロース	1.2	0.6	0.6
ベントン EW	1.0	--	--
K-スパス 152	--	1.0	--
ジスロン KS873N	--	--	1.0
ジスロン ns30	--	2.0	1.0
フリット	600	300	300

40 【0034】レオックス社（ニュージャージー州、ハイツタウン）により市販されているベントンEWは、ヘクトライト粘土ゲル化剤である。キングインダストリーズ社（コネチカット州、ノルウォーク）により市販されているジスロンKS873Nは、キシレンとエチメベンゼンとの1:1の混合物中に分散した高分子量の非イオンおよびイオン界面活性剤からなり、キシレンの濃度は約40-44重量%である。界面活性剤は、材料の約50重量%を構成している。実施例6および比較例14を比較することは興味のあることであり、比較例14の組成は過剰の添加剤を含有している。

【0035】エムフォス PS 21A およびタイザー GBA の鉛不含有フリットとの組合せを使用することが、本発明の最良の実施例であると考えられる。